

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

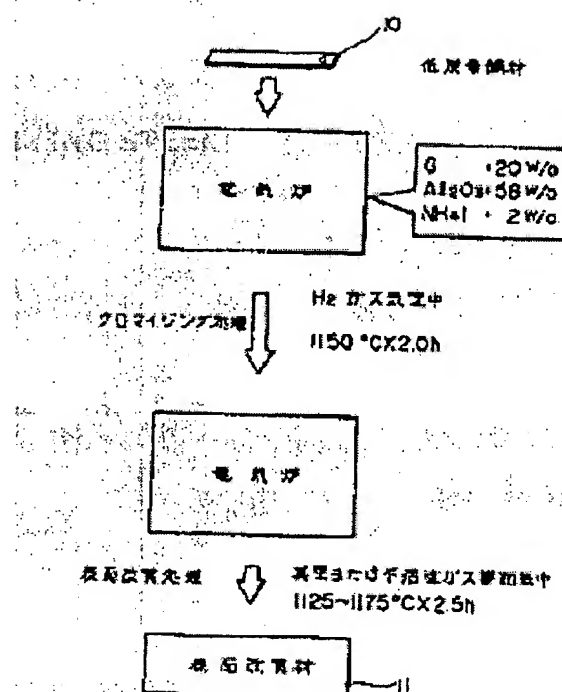
# METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF CHROMIZING STEEL

**Patent number:** JP4280955  
**Publication date:** 1992-10-06  
**Inventor:** NEMOTO KIYOMITSU; others: 07  
**Applicant:** HITACHI LTD; others: 01  
**Classification:**  
 - international: C23C10/40  
 - european:  
**Application number:** JP19910069180 19910308  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP4280955

**PURPOSE:** To offer a method for modifying the surface of a chromizing steel improved in corrosion resistance by forming the surface layer of a chromizing steel into a dense and smooth one and modifying chromium carbide into a stable single kind (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>).

**CONSTITUTION:** A low carbon steel 10 is subjected to surface treatment by a chromizing method and is thereafter subjected to heating treatment in vacuum or in the atmosphere of an inert gas to densely modify the mesh shape on the surface layer. Or, the surface layer is modified into chromium carbide of a single kind with a Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> shape.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-280955

(43) 公開日 平成4年(1992)10月6日

(51) IntCl.<sup>3</sup>

C 2 3 C 10/40

識別記号

庁内整理番号

8116-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-69180

(22) 出願日 平成3年(1991)3月8日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(72) 発明者 根本 清光

茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72) 発明者 床井 博見

茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(74) 代理人 介理士 鶴沼 辰之

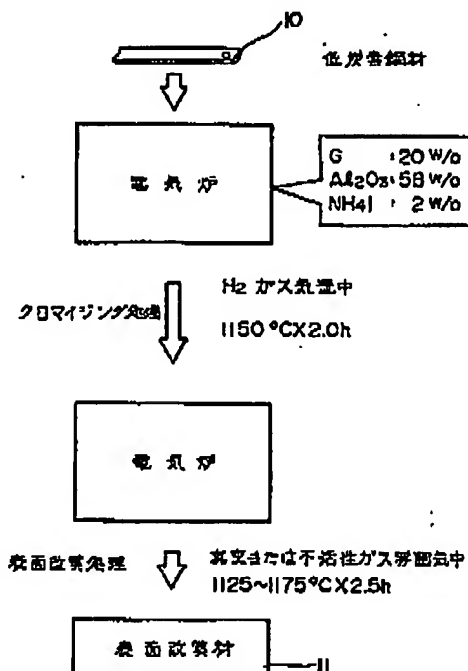
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロマイジング鋼の表面改質方法

(57) 【要約】

【目的】 クロマイジング鋼の表面層を緻密で平滑に形成するとともに、クロム炭化物を安定な単一種 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) に変えて耐食性を向上させたクロマイジング鋼の表面改質方法の提供。

【構成】 低炭素鋼材10をクロマイジング法で表面処理した後、真空または不活性ガスの雰囲気中で加熱処理し、表面層のメッシュ形状を緻密に改質させることを特徴としている。または表面層を、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 形の単一種のクロム炭化物に改質させることを特徴としている。



(2)

特開平4-280955

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材をクロマイジング法で表面処理した後、真空または不活性ガスの雰囲気中で加熱処理し、表面層のメッシュ形状を緻密に改質させることを特徴とするクロマイジング鋼の表面改質方法。

【請求項2】 表面層は、平滑に改質されることを特徴とする請求項1記載のクロマイジング鋼の表面改質方法。

【請求項3】 表面層は、クロム炭化物が $Cr_{23}C_6$ 形の単一種のクロム炭化物に改質されることを特徴とする請求項1記載のクロマイジング鋼の表面改質方法。

【請求項4】 加熱処理は、真空度 $1/10^4$  Torr以上の雰囲気中で $1125 \sim 1175^\circ C$ の加熱温度に1.5～2.5時間保持して行なわれることを特徴とする請求項1記載のクロマイジング鋼の表面改質方法。

【請求項5】 加熱処理は、真空度 $1/10^6$  Torrの雰囲気中で $1150^\circ C$ の加熱温度に2.5時間保持して行なわれることを特徴とする請求項1記載のクロマイジング鋼の表面改質方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載のクロマイジング鋼の表面改質方法を用いて処理したことを特徴とするボイラの伝熱管。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項記載のクロマイジング鋼の表面改質方法を用いて処理したことを特徴とする高速増殖炉用蒸発器の伝熱管。

【請求項8】 請求項1～5のいずれか1項記載のクロマイジング鋼の表面改質方法を用いて処理したことを特徴とする高速増殖炉用制御棒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ナトリウム-硫黄電池の陽極容器材等に用いるクロマイジング鋼の表面改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Na-S電池の陽極容器材は、電池の放電時に生成する腐食性の強い多硫化ナトリウム（以下、 $Na_2S_x$ と称す）に対して一定期間の腐食性をもつことが要求される。

【0003】 従来は、陽極容器材として用いる鋼表面に低圧でCr、Cr-Fe合金及びTiNなどを溶射する方法が溶射層を簡単に厚肉化でき、かつ比較的安価であるが、溶射層が粗であるため、溶融 $Na_2S_x$ 中では耐食性がよくない。またクロム及びモリブデンの単体金属、ステンレス鋼（SUS-347）及びクロムメッキなども電池寿命を満足できる耐食性がない。一方、クロマイジング鋼は電池陽極容器材として推奨されているが、従来材のクロマイジング鋼は、表面層側に5～10  $\mu m$ のクロム富化層と、その内側にクロム拡散層（クロム-鉄合金層）とが20～100  $\mu m$ 存在し、母材（一般には低炭素鋼材）を含めて3層構造となっている。な

2

おクロム富化層は、 $Cr_2C$ 形の炭化物を主成分とした数種のクロム炭化物が形成され、このクロム炭化物層により耐食性を持たせるものである。これらの金属材料の耐食性は、接液部の化学的安定性、母材との密着性、平滑（凹凸が少ないこと）及び緻密（無気孔、または気孔が少ないこと）であることが重要なポイントとなる。従来材のクロマイジング法は、クロム粉末20%、アルミナ58%による化アンモニウム2%を添加した混合粉末を、電気炉床中に入れるとともに被処理材を入れ、水素気流中で加熱処理を行って被処理材表面にクロムを拡散させる。このため密着性はよいが、表面形状はうねり状の凹凸及びメッシュ（ポーラス）状部に粒子状部が点在する形態が形成され、これらの形状部が起点となって孔食が発生し、腐食が拡大する可能性がある。Na-S電池は作動温度約 $350^\circ C$ で用いられるため、電池の放電時に生成される $Na_2S_x$ は、当然液体であり、電池陽極容器材であるクロマイジング鋼表面がポーラスであることは、このポーラス部に $Na_2S_x$ が侵入して腐食すること、及び凹凸部において局部電池が形成され孔食が発生して腐食を拡大するため、電池の寿命を短くする原因となっている。また、これまでに、従来材はメッシュ形状の方が硫化による腐食速度が早いことが知られており、メッシュ（ポーラス）状部は粒子状部より化学組成が科学的に不安定なクロム炭化物（ $Cr_2C$ ）のためである。

【0004】 公知例として特開昭63-192854号公報に、金属の表面にクロマイズ処理した後、侵炭雰囲気中で $900^\circ C$ 、1時間加熱し、表面硬度を高めて耐摩耗性を向上する処理方法、また特開昭61-194170号公報にはクロムメッキを施した表面部に、真空中又は非酸化雰囲気中で拡散処理を施し、耐高温酸化性、耐摩耗性の表面層を形成する処理方法が記載されているが、耐食性を向上する表面改質方法ではなく、さらに特開昭63-250452号公報に、管内に浸透剤を充填し回転しながら $N_2$ ガス中でクロマイズ処理する方法が記載されているが、表面層厚の分布を均一にするもので、クロマイズ処理そのものの改善である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来のクロマイジング処理方法に依るクロマイジング鋼は、表面層に凹凸やポーラス部が形成され、それらが起点となってくる孔食が発生し、腐食が拡大する問題点があった。

【0006】 本発明の目的は、クロマイジング鋼の表面層を緻密で平滑に形成するとともに、クロム炭化物を科学的に安定な単一種（ $Cr_{23}C_6$ ）に変えて耐食性を向上させたクロマイジング鋼の表面改質方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明に係るクロマイジング鋼の表面改質方法は、

(3)

特開平4-280955

3

鋼材をクロマイジング法で表面処理した後、真空または不活性ガスの雰囲気中で加熱処理し、表面層のメッシュ形状を緻密に改質させる構成とする。

【0008】そして表面層は、平滑に改質される構成でもよい。

【0009】また表面層は、クロム炭化物が $Cr_{23}C_6$ 形の単一種のクロム炭化物に改質される構成でもよい。

【0010】さらに加熱処理は、真空度 $1/10^4$ Torr以上の雰囲気中で $1125\sim 1175^\circ\text{C}$ の加熱温度に1.5~2.5時間保持して行なわれる構成とする。

【0011】そして、加熱処理は、真空度 $1/10^4$ Torrの雰囲気中で $1150^\circ\text{C}$ の加熱温度に2.5時間保持して行なわれる構成でもよい。

【0012】また、ボイラの伝熱管、高速増殖炉用蒸発器の伝熱管及び高速増殖炉用制御棒においては、請求項1~5のいずれか1項記載のクロマイジング鋼の表面改質方法を用いて処理される構成とする。

【0013】

【作用】本発明のクロマイジング鋼の表面改質方法によれば、クロマイジング鋼を高真空中で一定時間、加熱処理することにより、クロマイジング鋼表面が緻密で平滑になり、しかも化学的に安定なクロム炭化物が形成されて耐食性が向上する。

【0014】また、加熱処理の雰囲気は、高純度のアルゴンガス及びヘリウムガス中でも目的の表面処理が可能である。

【0015】そして加熱処理条件は、加熱温度 $1125\sim 1175^\circ\text{C}$ で加熱時間2.5hが最も好ましいが、加熱温度を高くした場合は加熱時間は短く、逆に加熱温度を低くした場合は加熱時間を長くすることにより、目的の表面形状が得られる。

【0016】

【実施例】本発明の一実施例を図1を参照しながら説明する。

【0017】図1に示すように、まず、素材（母材）である低炭素鋼材10を、クロム20%、アルミナ58%の混合粉末に2%のよう化アンモニウムを添加した電気炉床中に入れ、 $1150^\circ\text{C}$ で2時間（h）の処理を $H_2$ ガス中で行ない、クロマイジング鋼を作成する。

【0018】本発明は、このクロマイジング鋼を電気炉中において、真空度 $1/10^4$ Torr以上の真空または不活性ガス雰囲気中で $1125\sim 1175^\circ\text{C}$ の温度で1.5~2.5時間の加熱処理、又は真空度 $1/10^5$ Torrの真空または不活性ガス雰囲気中で $1150^\circ\text{C}$ の温度で2.5時間の加熱処理を施し、クロマイジング鋼の表面改質材11を製作するように構成されている。

【0019】図2は、図1の工程によって製作した本発明による熱処理材（表面改質材）の表面形状（SEM二次電子像を示す粒子構造の写真であり、図3はその表面のX線回折を行なった図である。表面の $Cr_{23}C_6$ 形炭

4

化物の結晶組織1は、回折ピーク2により全て $Cr_{23}C_6$ 形のクロム炭化物であることがわかる。

【0020】図4は従来のクロマイジング鋼の表面形状（SEM二次電子像）を示す粒子構造の写真であり、図5はその表面のX線回折を行なった図である。

【0021】図4に従来のクロマイジング鋼の表面形態3、 $Cr_2C$ を主成分としたクロム炭化物から成るメッシュ（ポーラス）形状4、メッシュ形状4の地の中に点在する $Cr_{23}C_6$ 形のクロム炭化物5が示され、第5図に従来のクロマイジング鋼表面のX線回折結果6が示される。Rと示してあるピークは $Cr_{23}C_6$ であり、Cと示してあるピークは $Cr_2C$ 形のクロム炭化物種であり、 $Cr_2C$ 形のクロム炭化物種であり、 $Cr_2C$ 形種の方が約6:4の割合で多く存在している。

【0022】図6は本発明による表面改質材の断面のミクロ組織写真である。クロム富化層7は、 $Cr_{23}C_6$ 形のクロム炭化物層で化学的に安定し耐食性が高く、クロム拡散層8は $Cr-Fc$ 合金層であり、母材9は低炭素鋼材を示し、きれいな3層構造を形成している。

【0023】図7は従来材及び本発明による表面改質材の断面におけるクロム富化層、及びクロム拡散層厚さ、並びに表面粗さの測定結果である。

【0024】本発明によれば、従来材の表面形状が緻密、平滑及び化学的に安定な $Cr_{23}C_6$ 形の炭化物に改質され、十分な耐食性向上が期待できる。

【0025】図7に示すように、従来材を熱処理することによって、クロム富化層厚さは、僅か（約 $1\mu\text{m}$ ）に薄くなっているが、表面粗さは $0.3\mu\text{m}$ 平滑化された。すなわち、図1及び図7を合せてみると従来材の表面改質ができていることがわかる。

【0026】なお、図7では、クロム拡散層が従来材の約2倍となっている。この結果から、クロム炭化物における高耐食性を保持するのは、クロム富化層であるが、クロム富化層が腐食されてしまった場合は、このクロム拡散層が腐食の進行を緩和する役目をする有効な形態となっている。

【0027】本発明は、従来材のクロマイジング鋼を真空中で一定時間高温で加熱処理することにより、クロマイジング鋼の表面層を緻密、平滑及び化学的に安定なクロム炭化物組成に簡単に改質することができるクロマイジング鋼の表面改質方法であって、アルゴンガス、またはヘリウムガスなどの不活性ガスの雰囲気中で加熱温度及び加熱時間を変えることによって前記目的を達成できる。

【0028】さらに本発明は、Na冷却型高速増殖炉の蒸気発生器用伝熱管に適用して水側より拡散する水素の抑制ができるとともに、ボイラの伝熱管材などにも適用できる。

【0029】そして高速増殖炉用制御棒を本発明により改質することによって、電磁石とアーマチュアとの接触

(4)

特開平4-280955

5

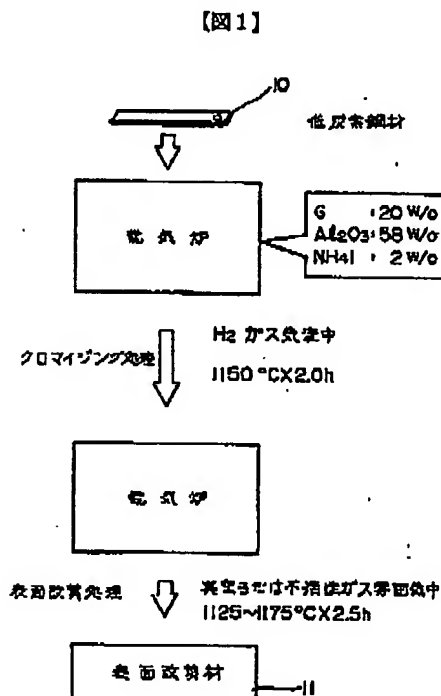
面のかじりを防止することができる。

【0030】

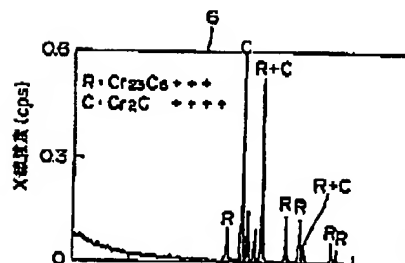
【発明の効果】本発明のクロマイジング鋼の表面改質方法によれば、耐食材としての基本条件である接液部の化学的安定性、平滑及び無気孔の3要素が、高真空中または不活性ガス中で高温の所定時間加熱処理を施すことによって、クロマイジング鋼の表面形態を容易に改質でき、耐食性を飛躍的に向上できる。また、簡単な装置により目的が達成でき、適用機器の長寿命化と、製作コストの低減とが図れる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す構成図である。



【図5】



6

【図2】本発明による表面改質材の粒子構造を示す写真である。

【図3】図2のX線回析結果を示す図である。

【図4】従来材の粒子構造を示す写真である。

【図5】図4のX線回析結果を示す図である。

【図6】本発明による表面改質材の断面の金属組織を示す写真である。

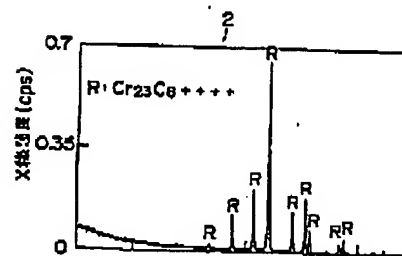
【図7】従来材と表面改質材との比較を示す図である。

【符号の説明】

10 10 低炭素鋼材

11 表面改質材

【図3】



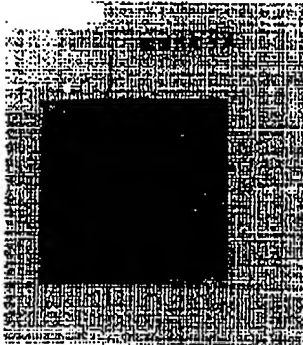
【図7】

	クロム析出層 (μm)	クロム浸透層 (μm)	表面粗さ Ra (μm)
従来材	7.5	21.3	1.58
表面改質材	6.3	41.3	1.29

(5)

特開平4-280955

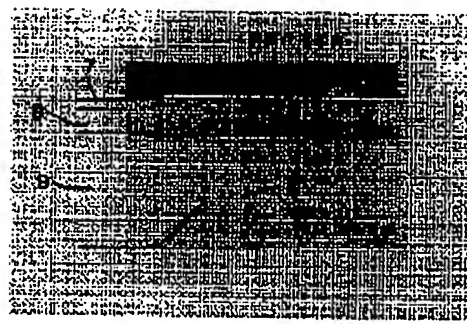
【図2】



【図4】



【図6】




---

フロントページの続き

(72)発明者 綿引 直久

茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者 川崎 勝男

茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者 横出 憲克

茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者 下屋敷 重広

茨城県日立市森山町1168番地 株式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者 西本 亘

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内

(72)発明者 池田 浩

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内